

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



10 SEP 2003



(43) Date de la publication internationale
18 septembre 2003 (18.09.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/076529 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C09D 5/00,
7/12, C09J 153/00, C09D 153/00

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR03/00788

(22) Date de dépôt international : 12 mars 2003 (12.03.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/03111 13 mars 2002 (13.03.2002) FR

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : RHO-
DIA CHIMIE [FR/FR]; 26, Quai Alphonse Le Gallo,
F-92512 BOULOGNE-BILLANCOURT CEDEX (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) :
DESTARAC, Mathias [FR/FR]; 64, Boulevard du
Port-Royal, F-75005 PARIS (FR). BONNET-GONNET,
Cécile [FR/FR]; 3, Boulevard Beaumarchais, F-75004
PARIS (FR). CADIX, Arnaud [FR/FR]; 26, rue du
Général Bertrand, F-75007 PARIS (FR).

(74) Mandataire : ANDRIEU, Isabelle; RHODIA SER-
VICES, Direction de la Propriété Industrielle, 40, rue de la
Haie-Coq, F-93306 AUBERVILLIERS CEDEX (FR).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications. sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations. se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: USE OF BLOCK COPOLYMERS BEARING PHOSPHATE AND/OR PHOSPHONATE FUNCTIONS AS ADHESION PROMOTERS OR AS PROTECTING AGENTS AGAINST THE CORROSION OF A METALLIC SURFACE

(54) Titre : UTILISATION DE COPOLYMERES A BLOCS PORTANT DES FONCTIONS PHOSPHATES ET/OU PHOSPHONATES COMME PROMOTEURS D'ADHESION OU COMME AGENTS DE PROTECTION CONTRE LA CORROSION D'UNE SURFACE METALLIQUE

(57) Abstract: The invention relates to the use of a block copolymer having at least one block that comprises phosphate and/or phosphonate functions in order to produce a deposit on a metallic surface, such as a steel or aluminium surface, which can be used, for example, to improve the effectiveness of the subsequent application of a film-forming composition on the thus altered surface or to protect the metallic surface against corrosion. The invention also relates to a method of applying paint or mastic compositions to a metallic surface, which involves the above-mentioned inventive use of said block copolymers, and the coated metallic materials that can be produced using said application method.

(57) Abrégé : La présente invention concerne l'utilisation d'un copolymère à blocs, dont au moins un bloc comporte des fonctions phosphates et/ou phosphonates, pour réaliser sur une surface métallique telle qu'une surface d'acier ou d'aluminium, un dépôt notamment utilisable pour améliorer l'efficacité de l'application ultérieure d'une composition filmogène sur la surface ainsi modifiée ou pour protéger ladite surface métallique contre la corrosion. L'invention concerne également un procédé d'application de compositions de peintures ou de mastics sur une surface métallique, mettant à profit ce type d'utilisation, ainsi que les matériaux métalliques revêtus susceptibles d'être obtenus selon un tel procédé d'application.

WO 03/076529 A1

**Utilisation de copolymères à blocs portant des fonctions phosphates
et/ou phosphonates comme promoteurs d'adhésion ou comme agents de
protection contre la corrosion d'une surface métallique**

- 5 La présente invention concerne l'utilisation d'un copolymère à blocs, dont au moins un bloc comporte des fonctions phosphates et/ou phosphonates, pour réaliser sur une surface métallique telle qu'une surface d'acier ou d'aluminium, un dépôt notamment utilisable pour améliorer l'efficacité de l'application ultérieure d'une composition filmogène sur la surface ainsi modifiée ou pour
- 10 protéger ladite surface métallique contre la corrosion.

L'invention concerne également un procédé d'application de compositions de peintures ou de mastics sur une surface métallique, mettant à profit ce type d'utilisation, ainsi que les matériaux métalliques revêtus susceptibles d'être

15 obtenus selon un tel procédé d'application.

Par surface métallique au sens de l'invention, on entend les surfaces de matériaux à base de métaux ou de semi-métaux.

Par métaux, on entend dans la présente invention, toute substance qui se

20 distingue des substances non métalliques par une forte conductivité pour l'électricité et la chaleur, cette conductivité décroissant avec une élévation de température, et par leur forte réflectivité vis à vis de la lumière qui leur donne un éclat métallique caractéristique.

On peut citer à titre d'exemple de métaux ou de semi-métaux les éléments de

25 la classification périodique des éléments listé dans le tableau de la page 227 du document intitulé « Encyclopaedia Britannica », volume 15, 1966 incorporé par référence.

On peut citer notamment les éléments de la classification périodique des éléments choisis dans le groupe des alcalins ou alcalino-terreux, des métaux

30 de transition, de l'Aluminium, du Gallium, de l'Indium, du Talium, du Silicium, du Germanium, de l'Etain, du Plomb, de l'Arsenic, de l'Antimoine, du Bismuth,

du Tellure, du Polonium ou de l'Astate, ainsi que leurs oxydes ou leurs alliages.

On peut citer à titre de liste préférée de matériaux métalliques l'aluminium, le duralumin, le zinc, l'étain, le cuivre, les alliages du cuivre tels que le bronze ou
5 le laiton, le fer, l'acier éventuellement inoxydable ou galvanisé, l'argent, ou le vermeil.

Lorsqu'on applique directement sur la surface d'un de ces matériaux
10 métalliques une composition filmogène de type peinture ou mastic siliconé ou non, on observe d'une manière générale, un mauvais ancrage de la composition filmogène sur la surface métallique, ce qui conduit à l'obtention d'un revêtement de qualité médiocre.

15 Par ailleurs on peut également observer, dans le cas de matériaux contenant du fer tel que l'acier, une corrosion éclair provoquée par l'application directe sur la surface métallique d'une composition filmogène de type peinture ou mastic siliconé ou non, en particulier lorsqu'il s'agit d'une composition aqueuse, qui altère considérablement la qualité et la durabilité de ces
20 revêtements.

En outre, dans le cas de matériaux en aluminium, se présente un problème supplémentaire, qui est la très faible mouillabilité de la surface aluminium qui rend impossible l'application directe d'une composition filmogène de type
25 peinture ou mastic siliconé ou non sur la surface d'un matériau en aluminium, ou bien conduit, dans le meilleur des cas, à l'obtention d'un revêtement de qualité médiocre.

De plus, les propriétés d'adhésion des revêtements ainsi obtenus se
30 dégradent en présence d'humidité ou de contact avec l'eau de ces surfaces, notamment en raison de phénomènes de diffusion de l'eau à l'interface.

Le besoin existait d'améliorer les propriétés d'adhésion sur les surfaces métalliques.

Or, la Demanderesse a découvert que certains copolymères à blocs dont au moins un bloc comporte des fonctions phosphates, phosphonates ou leurs
5 mélanges peuvent être utilisés pour réaliser, sur des surfaces métalliques, des dépôts présentant une affinité forte vis-à-vis de ces surfaces et qui en modifient les propriétés, notamment en augmentant leur capacité d'ancrage et/ou en augmentant leur mouillabilité et/ou en leur conférant un caractère plus hydrophile ou plus hydrophobe, et/ou en assurant une protection contre la
10 corrosion.

Les modifications induites par la présence d'un dépôt à base de ces polymères à blocs permettent de palier aux problèmes rencontrés jusque là et il est possible d'obtenir une amélioration de l'efficacité de l'application d'une composition filmogène de type peinture ou mastic, mais également une
15 amélioration de l'adhésion sur le support de cette composition filmogène effective et durable, même en présence d'eau.

Cette amélioration de l'adhésion du revêtement se traduit par un effet décoratif, protecteur ou fonctionnel prolongé, avantageusement pendant toute la durée de vie du produit, sans que l'effet induit par le revêtement réalisé ne
20 soit susceptible d'être remis en cause par un lavage avec une solution aqueuse (S) de pH compris entre 1 et 12, comprenant éventuellement du chlorure de sodium, à raison d'une concentration maximale de 10M, un pelage ou une désagrégation dudit revêtement, notamment sous l'effet de contraintes mécaniques.

25 De façon plus générale, le dépôt à base des copolymères à blocs de l'invention possède le plus souvent une affinité telle vis à vis de la surface métallique que la solidarisation de ce dépôt sur la surface traitée reste assurée pour des humidités relatives allant de 0 à 100%. Avantageusement, cette solidarisation reste assurée en présence d'eau, voire sous immersion dans
30 l'eau.

De par la modification des propriétés de surface qu'ils induisent, et compte tenu de leur tenue à l'eau, les dépôts à base des copolymères à blocs réalisés selon l'invention peuvent être mis en œuvre dans de nombreux domaines d'application.

5

Ainsi, selon un premier aspect, la présente invention a pour objet l'utilisation d'un copolymère à blocs dont au moins un bloc comprend des fonctions phosphates et/ou phosphonates, ledit copolymère étant éventuellement mis en solution dans un solvant tel qu'un solvant organique, de l'eau ou un mélange
10 eau-alcool, pour réaliser sur une surface métallique un dépôt augmentant l'affinité de ladite surface vis à vis de l'eau.

Par "augmentation de l'affinité d'une surface métallique vis-à-vis de l'eau", on entend une augmentation de la mouillabilité de ladite surface par l'eau et les solutions aqueuses. Cette augmentation de l'affinité pour l'eau s'accompagne
15 le plus souvent, de façon plus générale, d'une augmentation de la mouillabilité par des solvants polaires autre que l'eau tels que le glycérol.

Cette augmentation de la mouillabilité suite au dépôt du copolymère à blocs de l'invention est mise en évidence en mesurant, dans les mêmes conditions de température et d'humidité relative, l'angle de contact présenté par une goutte
20 d'eau déposée sur la surface, avant et après le dépôt dudit copolymère.

L'augmentation de la mouillabilité de la surface observée suite au dépôt du copolymère à blocs sur la surface se traduit par une diminution de l'angle de contact mesuré par rapport à l'angle mesuré avant ce dépôt.

25 Ainsi, dans des conditions d'humidité relatives de à 0 à 100% et à des température de 15 à 35°C, le dépôt d'un copolymère à blocs selon l'invention permet par exemple, pour une surface de type aluminium, de passer d'un angle de contact d'une goutte d'eau de 93° à un angle de 51°.

Le copolymère à blocs de l'invention peut avantageusement être mis en
30 œuvre pour conférer un caractère hydrophile à une surface présentant initialement une nature hydrophobe. Par surface de nature "hydrophobe", on

entend, au sens de l'invention, une surface caractérisée par un angle de contact d'une goutte d'eau supérieure ou égale à 45° et généralement supérieure à 70°. Le terme "hydrophile" est quant à lui employé pour désigner une surface caractérisée par un angle de contact d'une goutte d'eau inférieure
5 à 45°, de préférence inférieure ou égale à 30°.

Ainsi, le copolymère à blocs de l'invention peut avantageusement être mis en œuvre pour conférer un caractère hydrophile à une surface présentant initialement une nature hydrophobe, comme par exemple certaines surfaces à
10 base d'aluminium (angle de contact avec une goutte d'eau ~90°), de dural (angle de contact avec une goutte d'eau ~70°) ou de d'acier galvanisé (angle de contact avec une goutte d'eau ~80°).

Ainsi, l'invention concerne également une utilisation d'un copolymère à blocs
15 dont au moins un bloc comprend des fonctions phosphates et/ou phosphonates, ledit copolymère étant éventuellement mis en solution dans un solvant tel qu'un solvant organique, de l'eau ou un mélange eau-alcool, pour rendre compatible une surface à caractère hydrophobe avec son environnement à caractère hydrophile.

20 Un aspect particulièrement avantageux de l'invention concerne une utilisation d'un copolymère à blocs dont au moins un bloc comprend des fonctions phosphates et/ou phosphonates, ledit copolymère étant éventuellement mis en solution dans un solvant tel qu'un solvant organique, de l'eau ou un mélange eau-alcool, pour réaliser, sur une surface métallique, un dépôt rendant efficace
25 et durable une application ultérieure d'une composition (F) sur ladite surface métallique.

Un autre aspect particulièrement avantageux de l'invention concerne une utilisation d'un copolymère à blocs dont au moins un bloc comprend des fonctions phosphates et/ou phosphonates, ledit copolymère étant
30 éventuellement mis en solution dans un solvant tel qu'un solvant organique, de

l'eau ou un mélange eau-alcool, pour réaliser, sur une surface métallique, un dépôt protégeant ladite surface métallique contre la corrosion.

L'invention concerne donc un procédé d'application d'une composition filmogène (F) sur une surface métallique, comprenant les étapes suivantes :

- 5 (A) on applique sur ladite surface une formulation comprenant éventuellement un solvant tel qu'un solvant organique, de l'eau ou un mélange eau-alcool contenant un copolymère à blocs dont au moins un bloc comprend des fonctions phosphates et/ou phosphonates, de façon à former sur ladite surface un dépôt sous la forme d'une couche continue; et
- 10 (B) on élimine au moins partiellement le solvant du dépôt obtenu à l'étape (A) ;et
- (C) on applique sur la surface ainsi modifiée obtenue à l'étape(B) ladite composition filmogène (F).

15 Le dépôt à base du copolymère à blocs réalisé selon l'invention peut être effectué en appliquant, sur la surface métallique une solution comprenant ledit copolymère à blocs, ou bien en immergeant la surface à traiter dans une solution à base du copolymère à blocs, puis en éliminant ensuite au moins partiellement, et de préférence pour l'essentiel, le solvant initialement contenu dans cette solution, par exemple par séchage.

20 Par élimination partielle, on entend une élimination d'au moins 70% en masse du solvant initialement présent, de préférence d'au moins 80% en masse, et encore plus avantageusement d'au moins 90% en masse.

25 Une élimination du solvant "pour l'essentiel" correspond quant à elle à une élimination d'au moins 95% en masse du solvant initialement présent, de préférence d'au moins 97% en masse, et encore plus avantageusement d'au moins 99% en masse.

La solution à base du copolymère à blocs de l'étape (A) est de préférence une solution aqueuse ou hydro-alcoolique (par exemple dans un mélange

eau/éthanol) dans le cas où la composition filmogène (F) est une composition aqueuse.

La solution à base du copolymère à blocs de l'étape (A) est de préférence une solution en solvant organique dans le cas où la composition filmogène (F) est une composition en un solvant organique.

La composition filmogène (F) peut également être à base de polyuréthane ou de mastic anhydre.

Cette solution utilisée quel que soit le solvant utilisé a une concentration en copolymère à blocs comprise, dans le cas le plus général, entre 0,01 et 50% en masse. De façon à obtenir un mouillage optimal du support et à éviter l'apparition d'hétérogénéités au sein du dépôt réalisé, on préfère utiliser une solution à une concentration comprise entre 0,05 et 10% en masse, et de manière encore plus préférentielle entre 0,1 et 5% en masse.

De telles teneurs confèrent à la formulation une viscosité adaptée à une application sur la surface métallique. De plus, ces teneurs mènent à l'obtention d'un film continu (sans apparition de zones de démouillage) lorsqu'on les applique à l'aide d'un tire film sur des surfaces planes, ou, de façon plus générale, lorsqu'on immerge la surface à traiter dans ladite solution.

En outre, ces concentrations sont particulièrement bien adaptées pour réaliser, par un simple séchage, une élimination partielle ou totale du solvant organique, ou du solvant aqueux ou hydro-alcoolique présent dans le dépôt réalisé dans l'étape (A), élimination recommandée pour observer une amélioration effective de l'application de la composition (F) lors de l'étape (C).

Le séchage de l'étape (B) est effectué par exemple à une température comprise entre 15°C et 50°C (de préférence entre 19 et 25°C), et dans des conditions d'humidité comprises entre 10% et 70%, et de préférence entre 50% et 60%.

Dans le cas où le dépôt de l'étape (A) est réalisé à l'aide d'un tire-film, le film obtenu possède une épaisseur comprise entre 1 et 100 microns, et de façon

avantageuse entre 10 et 70 microns. Ainsi, l'épaisseur du film déposé peut de façon encore plus avantageuse être de l'ordre de 20 microns.

Après le séchage de l'étape (B) on obtient un dépôt à base de polymère se présentant sous la forme d'une couche primaire continue d'accrochage
 5 d'épaisseur comprise entre 10 nm et 1 μ m, avantageusement entre 40 et 600nm, et de préférence entre 50 et 500 nm.

Par "composition filmogène", au sens de l'invention, on entend toute composition sous la forme d'une dispersion ou d'une solution, généralement sous la forme d'une dispersion où la phase dispersée présente
 10 avantageusement une taille comprise entre 10Å à 100 μ m, et comprenant :

- à titre de phase continue ou de solvant, un solvant organique ou de l'eau, éventuellement en association avec d'autres composés solubles; et
- des composés de type polymères ou précurseur de polymères, de résine acrylique ou de silicones, qui sont susceptibles de conduire à la formation d'un
 15 film polymère, d'un film acrylique ou d'un film silicone suite à l'application de la composition sur une surface et à l'évaporation au moins partielle du solvant organique ou de l'eau, et éventuellement des autres composés solubles.

Ainsi, de façon non limitative, les compositions filmogènes de l'invention peuvent par exemple être des compositions aqueuses comprenant une
 20 dispersion aqueuse ou hydro-alcoolique de polymères carbonés sous la forme d'un latex ou d'une formulation, de type adhésif, mastic ou peinture par exemple, comprenant un tel latex, ou de précurseurs de silicones et notamment une composition de mastic du type de celles décrites dans le documents EP 665 862, WO 98/13410 ou WO 99/65973.

25 Les compositions de l'invention peuvent être également des compositions comprenant une dispersion de polymères carbonés sous la forme d'un latex ou d'une formulation, de type adhésif, mastic ou peinture dans un solvant organique.

Lors de l'application des copolymères à blocs de l'invention sur une surface
 30 métallique, le ou les blocs d'ancrage fonctionnalisés par les fonctions phosphates et/ou phosphonates créent des liaisons chimiques avec les

atomes de la surface métallique. Ces réactions chimiques ont lieu sur les sites susceptibles d'être corrodés et induisent de ce fait une protection de la surface métallique.

- 5 Les blocs distincts du bloc d'ancrage du copolymère à bloc permettent d'ajuster l'état de la surface métallique à l'application souhaitée, en particulier d'augmenter les interactions entre la composition (F) et la surface, donc l'énergie d'adhésion.

- 10 Ces blocs peuvent comprendre en outre une ou plusieurs fonctions chimiques susceptibles de créer des liens chimiques durables avec le polymère contenu dans la composition filmogène (F).

On peut citer à titre d'exemple de fonctions chimiques les fonctions hydroxy, epoxy, carboxy, amino ou isocyanates, qui sont susceptibles d'agir dans une étape de réticulation.

- 15 Les copolymères à blocs de la présente invention présentent au moins un bloc comprenant des fonctions phosphates et/ou phosphonates.

Ce bloc, appelé bloc d'ancrage, peut être un homopolymère à base de monomère comprenant des fonctions phosphates ou phosphonates.

- 20 Le bloc d'ancrage peut également être un polymère statistique à base d'un monomère comprenant l'une ou l'autre de ces fonctions phosphates ou phosphonates ou leurs mélanges dans une quantité comprise entre 0,1 et 100% en poids desdits monomères par rapport au poids total du bloc d'ancrage. De préférence cette quantité desdits monomères est comprise entre 0,5% et 50% en poids desdits monomères par rapport au poids total du
25 bloc d'ancrage. De manière encore plus préférentielle, cette quantité est comprise entre 2% et 20% en poids desdits monomères par rapport au poids total du bloc d'ancrage.

Le monomère comprenant des phosphonates peut être choisi par exemple parmi :

- les dérivés N-methacrylamidomethylphosphonic acid esters, en particulier l'ester n-propylique (RN 31857-11-1), l'ester méthylique (RN 31857-12-2), l'ester éthylique (RN 31857-13-3), l'ester n-butylique (RN 31857-14-4), l'ester isopropylique (RN 51239-00-0), ainsi que leurs dérivés monoacide et diacide phosphonique, tel le N-methacrylamidomethylphosphonic diacid (RN 109421-20-7),
- les dérivés N-methacrylamidoethylphosphonic acid esters, tel le N-methacrylamidoethyl phosphonic acid dimethyl ester (RN 266356-40-5), le N-methacrylamidoethyl phosphonic acid di(2-butyl-3,3-dimethyl) ester (RN 266356-45-0), ainsi que leurs dérivés monoacide et diacide phosphonique, tel le N-methacrylamidoethylphosphonic diacid (RN 80730-17-2),
- les dérivés N-acrylamidomethylphosphonic acid esters tels le N-acrylamidomethyl phosphonic acid dimethyl ester (RN 24610-95-5), le N-acrylamidomethyl phosphonic acid diethyl ester (RN 24610-96-6), le bis(2-chloropropyl) N-acrylamidomethyl phosphonate (RN 50283-36-8), ainsi que leurs dérivés monoacide et diacide phosphonique tel le N-acrylamidomethyl phosphonic acid (RN 151752-38-4),
- les dérivés vinylbenzylphosphonate dialkyl ester, en particulier les dérivés di(n-propyl) (RN 60181-26-2), di(isopropyl) (RN 159358-34-6), diethyl (RN 726-61-4), dimethyl (RN 266356-24-5), di(2-butyl-3,3-dimethyl) (RN 266356-29-0) et di (t-butyl) ester (RN 159358-33-5), ainsi que leurs variantes monoacide et diacide phosphonique, tel le vinylbenzylphosphonic diacid (RN 53459-43-1),
- le diéthyl 2-(4-vinylphenyl)ethanephosphonate (RN 61737-88-0),
- les dérivés dialkylphosphonoalkyl acrylates et méthacrylates, tel le 2-(acryloyloxy)ethylphosphonic acid dimethyl ester (RN 54731-78-1) et le 2-(methacryloyloxy)ethylphosphonic acid dimethyl ester (RN 22432-83-3), le 2-(methacryloyloxy)methylphosphonic acid diethyl ester (RN 60161-88-8), le 2-(methacryloyloxy)methylphosphonic acid dimethyl ester (RN 63411-25-6), le 2-(methacryloyloxy)propylphosphonic acid dimethyl ester (RN 252210-28-9), le 2-(acryloyloxy)methylphosphonic acid diisopropyl ester (RN 51238-98-3), le 2-(acryloyloxy) ethylphosphonic acid diethyl ester (RN 20903-86-0), ainsi que leurs variantes monoacide et diacide phosphonique,

tel le 2-(methacryloyloxy)ethylphosphonic acid (RN 80730-17-2), le 2-(methacryloyloxy)methylphosphonic acid (RN 87243-97-8), le 2-(methacryloyloxy)propylphosphonic acid (RN 252210-30-3), le 2-(acryloyloxy)propylphosphonic acid (RN 254103-47-4) et le 2-

- l'acide vinyl phosphonique, éventuellement substitué par des groupements cyano, phényle, ester ou acétate, l'acide vinylidene phosphonique, sous forme de sel de sodium ou son ester isopropylique, le vinylphosphonate de bis(2-chloroéthyle).

10

Les monomères à fonction mono ou diacide phosphonique peuvent être utilisés sous forme neutralisée, partiellement ou totalement, éventuellement par une amine, par exemple la dicyclohexylamine.

Le monomère peut également être choisi parmi les analogues phosphates des monomères phosphonatés décrits ci-dessus. Ces monomères comportent alors un enchaînement -C-O-P- comparativement à l'enchaînement -C-P- des phosphonates.

On peut citer à titre de monomères phosphatés particuliers :

- le 2-(methacryloyloxy)ethyl phosphate,
- 20 - le 2-(acryloyloxy)ethyl phosphate,
- le 2-(methacryloyloxy)propyl phosphate,
- le 2-(acryloyloxy)propyl phosphate, et
- les acrylates ou méthacrylates de polyéthylène glycol omega phosphatés, ou les acrylates ou méthacrylates de polypropylène glycol omega phosphatés.
- 25

Parmi les monomères phosphonatés ou phosphatés qui entrent dans le cadre de la présente invention, on préfère utilisés les monomères suivants :

- l'acide vinyl phosphonique,
- le 2-(methacryloyloxy)ethyl phosphonic acid,

- le 2-(acryloyloxy)ethyl phosphonic acid,
- le 2-(methacryloyloxy)ethyl phosphate, et
- le 2-(acryloyloxy)ethyl phosphate.

5

La proportion en masse du bloc d'ancrage par rapport au poids total du copolymère à bloc de la présente invention varie entre 90 :10 et 10 : 90.

Les autres monomères du bloc d'ancrage qui entrent en jeu dans le cadre de la présente invention peuvent être des monomères ayant un caractère

10 hydrophile (h) ou hydrophobe (H).

Parmi les monomères ayant un caractère hydrophile (h) on peut citer :

- les acides mono- et di-carboxyliques insaturés éthyléniques tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide maléique, ou l'acide fumarique,
- 15 - les mono-alkylesters des acides di-carboxyliques insaturés éthyléniques ci-dessus, de préférence avec des alcools en C₁-C₄, ainsi que leurs dérivés N-substitués, tels que par exemple l'acrylate ou le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle,
- les amides des acides carboxyliques insaturés, comme l'acrylamide, le
- 20 méthacrylamide, ou
- les monomères éthyléniques comprenant un groupe uréido tels que l'éthylène urée ethyl méthacrylamide, ou l'éthylène urée ethyl méthacrylate, ou
- les monomères éthyléniques comportant un groupe acide sulfonique ou un
- 25 de ses sels alcalins ou d'ammonium, comme par exemple l'acide vinylsulfonique, l'acide vinylbenzène sulfonique, l'acide alpha-acrylamido-méthylpropanesulfonique, ou le 2-sulfoéthylène-méthacrylate, ou
- les monomères cationiques choisis parmi les (méth)acrylates d'aminoalkyle, les (méth)acrylamides d'aminoalkyle ; les monomères comprenant au moins

- une fonction amine secondaire, tertiaire ou quaternaire, ou un groupe hétérocyclique contenant un atome d'azote, la vinylamine, l'éthylène imine ; les sels d'ammonium de diallyldialkyl ; ces monomères étant pris seuls ou en mélanges, ainsi que sous forme de sels, les sels étant de préférence choisis de telle sorte que le contre-ion soit un halogénure comme par exemple un
- 5 chlorure, ou un sulfate, un hydrosulfate, un alkylsulfate (par exemple comprenant 1 à 6 atomes de carbone), un phosphate, un citrate, un formate, un acétate, tels que le diméthyl amino éthyl (méth)acrylate, diméthyl amino propyl (méth)acrylate le ditertiobutyl aminoéthyl (méth)acrylate, le diméthyl
- 10 amino méthyl (méth)acrylamide, le diméthyl amino propyl (méth)acrylamide ; l'éthylène imine, la vinylamine, la 2-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine ; le chlorure de triméthylammonium éthyl (méth)acrylate, le méthyl sulfate de triméthylammonium éthyl acrylate, le chlorure de benzyl diméthylammonium
- 15 éthyl acrylate, le chlorure de triméthyl ammonium éthyl (méth)acrylamido, le chlorure de triméthyl ammonium de vinylbenzyle ; le chlorure d'ammonium de diallyldiméthyl seuls ou en mélanges, ou leurs sels correspondants, ou
- l'alcoolpolyvinylique résultant de l'hydrolyse d'un polyacétate de vinyle par exemple, ou
- 20 - les amides cycliques de la vinylamine, tel que le n-vinylpyrrolidone, ou
- un monomère hydrophile provenant d'une modification chimique d'un bloc hydrophobe par exemple par hydrolyse d'un polyacrylate d'alkyle en polyacide acrylique.

De préférence, les unités monomères hydrophiles (h) sont choisies parmi

25 l'acide acrylique (AA), l'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propanesulfonique (AMPS), le sulfonate de styrène (SS), la N-vinylpyrrolidone, des monomères comprenant des groupement uréido, ou leurs mélanges.

De manière encore plus préférentielle on utilise des unités d'acide acrylique (AA) ou des monomères éthyléniques comprenant des groupements uréido.

30 Parmi les monomères ayant un caractère hydrophobe (H) on peut citer :

- les monomères dérivés styréniques tels que le styrène, l'alphaméthylstyrène, le paraméthylstyrène ou le paratertiobutylstyrène, ou
 - les esters de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique avec des alcools en C1-C12, de préférence en C1-C8, éventuellement fluorés, tels que, par exemple, l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate de t-butyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle,
 - les nitriles vinyliques contenant de 3 à 12 atomes de carbone, et notamment l'acrylonitrile ou le méthacrylonitrile,
 - les esters vinyliques d'acides carboxyliques, comme l'acétate de vinyle, le versatate de vinyle, ou le propionate de vinyle,
 - les halogénures de vinyle, par exemple le chlorure de vinyle, et
 - les monomères diéniques, par exemple le butadiène ou l'isoprène.
- 15 De préférence, les unités monomères hydrophobes (H) du copolymère à blocs mis en œuvre dans la réalisation du dépôt de l'invention sont des esters d'acide acryliques avec des alcools linéaires ou ramifiés en C1-C8, et en particulier en C1-C4, comme, par exemple, l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de butyle ou l'acrylate de 2-éthylhexyle, ou bien des dérivés styréniques tels que le styrène.
- 20

Les autres blocs du copolymère à blocs mis en œuvre dans la réalisation du dépôt de l'invention peuvent être des homopolymères d'un monomère choisi parmi la liste de monomères (h) ou (H).

- 25 Les autres blocs du copolymère à blocs mis en œuvre dans la réalisation du dépôt de l'invention peuvent être également des polymères statistiques d'au moins deux monomères choisis parmi la liste de monomères (h) ou (H).

Les copolymères à blocs de l'invention peuvent aussi être des copolymères triblocs.

A titre de copolymères à blocs particulièrement avantageux dans le cadre de l'invention, on peut notamment citer les copolymères diblocs dans lequel le premier bloc est un copolymère statistique à base d'acide acrylique et d'acide vinyl phosphorique contenant au moins 5%, de préférence 10%, et de manière encore plus préférentielle 20% en poids d'acide vinyl phosphorique par rapport au poids total du bloc, et le deuxième bloc est un bloc poly(acrylate de butyle), et en particulier les copolymères diblocs poly(acide acrylique-stat-acide vinylphosphonique)-poly(acrylate de butyle), dits PABu-P(AA-VPA).

Ces copolymères PABu-P(AA-VPA) sont caractérisés par un rapport massique (acide acrylique)/(acrylate de butyle) qui peut être compris entre 10 : 90 et 90 : 10, et de préférence ce rapport est compris entre 10 : 90 et 50 : 50.

D'autres copolymères à blocs particulièrement avantageux dans le cadre de l'invention sont par exemple les copolymères à blocs comprenant un bloc de copolymère statistique à base d'acide acrylique et d'acide vinyl phosphonique contenant au moins 5%, de préférence 10%, et de manière encore plus préférentielle 20% en poids d'acide vinyl phosphonique par rapport au poids total du bloc, et un second bloc d'acrylamide. Ces copolymères sont caractérisés par un rapport massique (bloc acide acrylique-stat-acide vinylphosphonique)/(bloc acrylamide) qui peut être compris entre 10 : 90 et 90 : 10, et de préférence ce rapport est compris entre 10 : 90 et 50 : 50.

En général les copolymères à blocs utilisés dans l'invention présentent une masse moléculaire en nombre comprise entre 1 000 et 100 000. Le plus souvent, leur masse moléculaire en nombre est comprise entre 2 000 et 60 000.

Quelle que soit sa composition chimique exacte, le copolymère à blocs mis en œuvre dans la réalisation du dépôt de l'invention peut avantageusement être préparé selon un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée, réalisée en présence d'un agent de contrôle.

Par "polymérisation radicalaire contrôlée", on entend un procédé de polymérisation radicalaire spécifique, également désigné par le terme de "polymérisation vivante", dans lequel on met en œuvre des agent de contrôle

tels que les chaînes polymères en formation sont fonctionnalisées par des groupements terminaux susceptibles de pouvoir être réactivés sous forme de radicaux libres grâce à des réactions de terminaison et/ou de transfert réversibles.

- 5 A titre d'exemple de tels procédés de polymérisation, on peut notamment citer :
 - les procédés des demandes WO 98/58974, WO 00/75207 et WO 01/42312 qui mettent en œuvre une polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de contrôle de type xanthates,
- 10 - le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de contrôles de type dithioesters de la demande WO 97/01478
- le procédé de la demande WO 99/03894 qui met en œuvre une polymérisation en présence de précurseurs nitroxydes,
- le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de
 - 15 contrôle de type dithiocarbamates de la demande WO 99/31144,
 - le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de
 - 20 contrôle de type dithiophosphoroesters de la demande PCT/FR 01/02374.
 - le procédé de la demande WO 96/30421 qui utilise une polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP),
- le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de contrôle de type iniferters selon l'enseignement de Otu et al., Makromol. Chem. Rapid. Commun., 3, 127 (1982),
- le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par transfert dégénératif d'iode selon l'enseignement de Tatemoto et al., Jap. 50, 127, 991 (1975),
 - 25 Daikin Kogyo Co Ltd Japan et Matyjaszewski et al., Macromolecules, 28, 2093 (1995),
 - le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par les dérivés du tetraphénylthane, divulgué par D. Braun et al. dans Macromol. Symp. 111,63 (1996), ou encore

- le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des complexes organocobalt décrit par Wayland et al. dans J.Am.Chem.Soc. 116,7973 (1994).

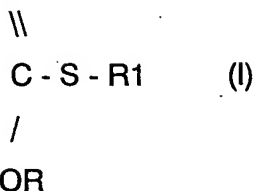
De façon générale, on préfère que les copolymères à blocs mis en œuvre selon l'invention soient issus d'un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée mettant en œuvre, à titre d'agent de contrôle, un ou plusieurs composés choisis parmi les dithioesters, les thioethers-thiones, les dithiocarbamates, et les xanthates. De façon particulièrement avantageuse, les copolymères à blocs utilisés selon l'invention sont issus d'une polymérisation radicalaire contrôlée réalisée en présence d'agents de contrôle de type xanthates.

Selon un mode de mise en œuvre préféré, le copolymère à blocs utilisé peut être obtenu selon un des procédés des demandes WO 98/58974, WO 00/75207 ou WO 01/42312 qui mettent en œuvre une polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de contrôle de type xanthates, ladite polymérisation pouvant être mise en œuvre notamment en masse, en solvant, ou, de préférence en émulsion aqueuse, de façon à obtenir directement le copolymère sous forme d'une solution aqueuse ou hydro-alcoolique, ou aisément applicable à une teneur comprise entre 0,01 et 50% en masse. Une solution du copolymère à une teneur comprise entre 0,01 et 50% en poids obtenue directement par un procédé de polymérisation dans le même solvant organique est également utilisable.

Ainsi, on peut mettre en œuvre un procédé comprenant les étapes suivantes :

(a) on réalise une polymérisation radicalaire contrôlée menant à l'obtention d'un polymère fonctionnalisé utile à titre d'agent de contrôle dans une réaction de polymérisation radicalaire contrôlée, ladite étape étant conduite en mettant en contact :

- des molécules monomères éthyléniquement insaturées,
- une source de radicaux libres, et
- au moins un agent de contrôle de formule (I):



5 dans laquelle:

- R représente :

- H ou Cl;
- un groupe alkyle, aryle, alcényle ou alcynyle ;
- un cycle carboné, saturé ou non, éventuellement aromatique ;
- 10 - un hétérocycle, saturé ou non, éventuellement aromatique ;
- un groupe alkylthio,
- un groupe alkoxy-carbonyl, aryloxy-carbonyl, carboxy, acyloxy, ou carbamoyl ;
- un groupe cyano, dialkyl- ou diaryl-phosphonato, dialkyl- ou diaryl-
- 15 phosphinato ;
- une chaîne polymère,
- un groupe (R₂)O-, (R₂)(R'₂)N-, dans lesquels les radicaux R₂ et R'₂, identiques ou différents, représentent chacun :
- un groupe alkyle, acyle, aryle, alcényle ou alcynyle ;
- 20 - un cycle carboné, saturé ou non, éventuellement aromatique ; ou
- un hétérocycle, saturé ou non, éventuellement aromatique ;

et

-R₁ représente :

- un groupe alkyle, acyle, aryle, alcényle ou alcynyle,
- 25 - un cycle carboné, saturé ou non, éventuellement aromatique ;
- un hétérocycle, saturé ou non, éventuellement aromatique; ou
- une chaîne polymère,

(b) on réalise, suite à l'étape (a), une étape de polymérisation radicalaire contrôlée, ou plusieurs étapes successives de polymérisations radicalaires contrôlées, ladite ou lesdites étape(s) consistant chacune à effectuer une

30 polymérisation radicalaire contrôlée menant à l'obtention d'un copolymère à blocs fonctionnalisé utile à titre d'agent de contrôle dans une réaction de polymérisation radicalaire contrôlée, ladite ou lesdites étapes étant conduite(s)

en mettant en contact :

- des molécules monomères éthyléniquement insaturées différentes de celles mis en œuvre dans l'étape précédente,
 - une source de radicaux libres, et
- 5 - le polymère fonctionnalisé issu de l'étape précédente.

Il est entendu que l'une des étapes de polymérisation (a) et (b) définies ci-dessus conduit à la formation du bloc d'ancrage, c'est à dire du bloc comprenant les fonctions phosphates et/ou phosphonates, et qu'une autre des étapes de polymérisation des étapes (a) et (b) conduit à la formation d'un

10 autre bloc. Il est en particulier à noter que les monomères éthyléniquement insaturés mis en œuvre dans les étapes (a) et (b) sont choisis parmi les monomères adaptés pour obtenir un copolymère à blocs tel que défini précédemment.

De façon générale, les étapes de polymérisation (a) et (b) sont mises en

15 œuvre dans un milieu solvant constitué d'eau et/ou d'un solvant organique tel que le tétrahydrofurane ou un alcool aliphatique en C1-C8, linéaire, cyclique ou ramifié tel que le méthanol, l'éthanol, ou le cyclohexanol, ou encore un diol tel que l'éthylèneglycol.

Un solvant alcoolique est plus particulièrement recommandé dans le cadre de

20 la mise en œuvre de monomères hydrophiles du type de l'acide acrylique (AA), de l'acrylamide (AM), de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique (AMPS), et du sulfonate de styrène (SS) et/ou dans le cadre de la mise en œuvre de monomères hydrophobes tels que l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, ou l'acrylate de t-

25 butyle.

Selon un dernier aspect, la présente invention concerne également le matériau susceptible d'être obtenu par le procédé décrit ci-dessus.

De façon générale, les matériaux obtenus par la mise en œuvre de ce procédé sont tels qu'ils présentent une cohésion forte entre la surface et le revêtement

30 réalisé.

En règle générale, l'affinité du revêtement pour la surface métallique est telle que la force de pelage à 90° de ce dépôt à une vitesse de pelage de 20mm/mn, mesurable par exemple à l'aide d'un dynamomètre de type Adamel-Lhomagry DY-30, est généralement supérieure ou égale à 0,5 N/mm, 5 avantageusement supérieure à 1 N/mm, voire à 2 N/mm. Dans certains cas la force de pelage peut même être supérieure à 3 N/mm.

Cette forte affinité du revêtement pour le support se traduit naturellement par une très bonne stabilité du revêtement sur la surface.

10 En outre, l'adhésion du revêtement sur la surface n'est pas remise en cause en présence d'eau.

Ainsi, même lorsque le matériau est maintenu pendant une durée de 72 heures dans des conditions d'humidité relatives de 100%, la force pelage à 90° du dépôt reste généralement supérieure à 0,5 N/mm, et il n'est pas rare qu'elle reste supérieure à 1 N/mm, voire à 2 N/mm à une vitesse de pelage de 15 20 mm/mn.

Dans le cas des surfaces peintes, la stabilité du dépôt peut également être mise en évidence par un test de résistance à l'abrasion humide, selon la norme DYN 53778, consistant à frotter le revêtement obtenu avec une brosse de dureté et de poids normalisés sous un goutte à goutte d'eau additivée de 20 tensioactif qui entretient le mouillage de la surface, et à mesurer le nombre de cycle de brossage nécessaire pour retirer le revêtement sur toute son épaisseur de façon à découvrir le support.

Dans le cas des surfaces peintes, la stabilité du dépôt peut également être mise en évidence par un test de quadrillage, selon la norme ISO 2409 de 25 novembre 1994 « Peintures et vernis - essai de quadrillage », consistant à évaluer la résistance d'un revêtement à être séparé de son support métallique lorsqu'on y pratique des incisions jusqu'au support à l'aide d'un cutter sous forme d'un quadrillage et qu'on tente d'arracher un ruban adhésif transparent normalisé sensible à la pression préalablement collé sur le revêtement.

30 Dans le cas des surfaces peintes, la stabilité du dépôt peut également être mise en évidence par un test d'emboutissage, selon la norme ISO 1520 de juin

1995 « Peintures et vernis – essai d'emboutissage », consistant à évaluer la résistance d'une couche de peinture, vernis ou produit assimilé aux craquelures et/ou au décollement d'une surface métallique, lorsqu'elle est soumise à une déformation graduelle par emboutissage dans des conditions normalisées.

Dans le cas des surfaces peintes, la stabilité du dépôt peut également être mise en évidence par un test de chute d'une masse, selon la norme ISO 6272 de juin 1993 « Peintures et vernis – Essai de chute d'une masse », consistant à évaluer la résistance d'un revêtement au craquelage ou au décollement de son support métallique lorsqu'il est soumis à une déformation provoquée par une masse tombante, lâchée dans des conditions normalisées.

L'intérêt de la mise en œuvre des copolymères de l'invention ressort clairement de la mise en œuvre de tels tests, où on constate que la tenue d'un revêtement adhésif est largement accrue en présence de ces copolymères à blocs.

L'objet et les avantages de la présente invention apparaîtront de façon encore plus évidente au vu des différents exemples de mise en œuvre exposés ci-après.

Exemple 1 : Synthèse d'un copolymère dibloc à base d'acrylamide, d'acide acrylique et d'acide vinyl phosphonique, noté PAm-*block*-P(AA-*stat*-VPA)

Premier bloc

Dans un ballon en verre de 500 ml, on introduit 50 g d'une solution d'acrylamide à 50% dans l'eau, 75 g d'eau, 4 g d'acétone, 117 mg d'acide 4,4-azo-bis-4-cyanovalérique (ACV) et 174 mg de *O*-ethyl-*S*-(1-methoxycarbonyl)ethylenyl xanthate ($\text{CH}_3\text{CHCO}_2\text{CH}_3$) $\text{S}(\text{C}=\text{S})\text{OEt}$. Le milieu réactionnel est porté à 70°C pendant 5 heures.

Un échantillon est ensuite prélevé et analysé. Une analyse en chromatographie HPLC révèle l'absence d'acrylamide résiduel. Par chromatographie d'exclusion stérique (CES) dans l'eau étalonée par des étalons linéaires de polyoxyde

d'éthylène, la masse molaire moyenne en nombre est mesurée : $M_n=24000$ g/mol, $M_w/M_n=1.89$.

Second bloc

- 5 Au polymère en solution issu de la première étape sont ajoutés 1,32 g d'acide vinyl phosphonique et 70 mg d'ACV. Le mélange est porté à 70°C et une solution de 7,14 g d'acide acrylique dans 34,7 g d'eau est additionnée pendant 8 heures. Pendant cette introduction, 70 mg d'ACV sont introduits après 4 heures. Ce même ajout est renouvelé après 8 heures. La réaction est maintenue à cette
- 10 température pendant 5 heures après la fin de l'introduction de la solution de monomère.

Un échantillon est prélevé puis analysé. La conversion en acide acrylique est totale (HPLC) . La conversion en acide vinyl phosphonique est de 50% (déterminé par RMN 31P).

- 15 Le copolymère à blocs issu de ce procédé a été purifié par dialyse (seuil de coupure de la membrane : 1000 Daltons). Après 3 jours de dialyse, le copolymère est totalement purifié de son monomère résiduel (RMN 31 P). Par CES dans l'eau, on mesure $M_n=33300$ g/mol, $M_w/M_n=1.74$. Le caractère contrôlée de la réaction est conforté par une réponse intense du polymère par
- 20 CES à détection UV à une longueur d'onde de 290 nm, caractéristique du groupement xanthate en bout de chaîne du copolymère.

Exemple 2 : Synthèse d'un copolymère dibloc à base d'acrylate de butyle, d'acide acrylique et d'acide vinyl phosphonique, noté PABu-*block*-P(AA-*stat*-VPA) .

25

Premier bloc

- Dans un ballon en verre de 250 ml, on introduit 20 g d'acrylate de butyle, 32,6 g d'acétone, 219 mg d'azobisisobutyronitrile (AIBN) et 1,39 g de *O*-ethyl-S-(1-methoxycarbonyl)ethylenyl) xanthate ($\text{CH}_3\text{CHCO}_2\text{CH}_3$)S(C=S)OEt. Le milieu
- 30 réactionnel est porté à 70°C pendant 5 heures. 109 mg d'AIBN sont rajoutés 2 heures après le début de la réaction.

Un échantillon est ensuite prélevé et analysé. Par CES étalonnée par des étalons linéaires de polystyrène, la masse molaire moyenne en nombre est mesurée : $M_n=2800$ g/mol, $M_w/M_n=1.91$.

5 Second bloc

Au polymère en solution issu de la première étape sont ajoutés 10,58 g d'acide vinyl phosphonique et 219 mg d' AIBN. Le mélange est porté à 70°C et une solution de 57,14 g d'acide acrylique dans 100,9 g d'eau est additionnée pendant 8 heures. Pendant cette introduction, une solution de 328 mg d' AIBN dans 2 g d'acétone est ajoutée après 4 heures. Ce même ajout est renouvelé après 8 heures. La réaction est maintenue à cette température pendant 5 heures après la fin de l'introduction de la solution de monomère.

Un échantillon est prélevé puis analysé. La conversion en acide acrylique est totale (HPLC) . La conversion en acide vinyl phosphonique est de 73% (déterminé par RMN 31P).

Le copolymère à blocs issu de ce procédé a été purifié par dialyse (seuil de coupure de la membrane : 1000 Daltons). Après 7 jours de dialyse, le copolymère est totalement purifié de son monomère résiduel (RMN 31 P). Le copolymère à blocs une fois purifié se présente comme une dispersion stable dans l'eau.

Exemple 3 : Synthèse d'un copolymère dibloc à base d'acrylate de butyle, d'acide acrylique et d'acide vinyl phosphonique, noté PABu-block-P(AA-stat-VPA)

25

Premier bloc

Dans un ballon en verre de 250 ml, on introduit 20 g d'acrylate de butyle, 32,6 g d'acétone, 219 mg d'azobisisobutyronitrile (AIBN) et 1,39 g de *O*-ethyl-S-(1-methoxycarbonyl)ethylenyl) xanthate ($\text{CH}_3\text{CHCO}_2\text{CH}_3$)S(C=S)OEt. Le milieu réactionnel est porté à 70°C pendant 5 heures. 109 mg d'AIBN sont rajoutés 2 heures après le début de la réaction.

Un échantillon est ensuite prélevé et analysé. Par CES étalonnée par des étalons linéaires de polystyrène, la masse molaire moyenne en nombre est mesurée : $M_n=2800$ g/mol, $M_w/M_n=1.91$.

5 Second bloc

Au polymère en solution issu de la première étape sont ajoutés 3,18 g d'acide vinyl phosphonique et 219 mg d' AIBN. Le mélange est porté à 70°C et une solution de 17,14 g d'acide acrylique dans 29,79 g d'eau est additionnée pendant 3 heures. Pendant cette introduction, une solution de 328 mg d' AIBN dans 2 g d'acétone est ajoutée après 3 heures. Ce même ajout est renouvelé après 5 heures. La réaction est maintenue à cette température pendant 5 heures après la fin de l'introduction de la solution de monomère.

Un échantillon est prélevé puis analysé. La conversion en acide acrylique est totale (HPLC) . La conversion en acide vinyl phosphonique est de 52% (déterminé par RMN 31P).

Le copolymère à blocs issu de ce procédé a été purifié par dialyse (seuil de coupure de la membrane : 1000 Daltons). Après 7 jours de dialyse, le copolymère est totalement purifié de son monomère résiduel (RMN 31 P). Le copolymère à blocs une fois purifié se présente comme une dispersion stable dans l'eau.

Exemple 4 : Utilisation de copolymères diblocs poly(acrylate de butyle)-b-poly(acide acrylique-co-acide vinylphosphonique) et poly(acrylamide)-b-poly(acide acrylique-co-acide vinyl phosphonique) selon l'invention pour modifier la mouillabilité d'un support métallique

Les copolymère diblocs PABu-b-P(AA-VPA) ainsi que PAm-b-P(AA-VPA) obtenus dans les exemples 1, 2 et 3 sont mis en œuvre pour modifier la mouillabilité de surfaces métalliques. Les surfaces métalliques utilisées pour ces essais sont des surfaces standards fournies par Q PANEL soit l'acier type R46 et l'aluminium type A-36 utilisés sans préparation supplémentaire.

Le traitement de surface est réalisé par trempage des surfaces à traiter dans des solutions aqueuses à 0,1% en masse de copolymère à blocs pendant une nuit dans deux conditions différentes de pH i.e. soit le pH naturel de la solution de polymère après synthèse ($\text{pH} \approx 3$) soit ajusté par de la soude jusqu'à
 5 obtention d'un pH de 8,5. La présence de polymère à la surface est caractérisée par des mesures d'angle de contact d'une goutte d'eau. Ces mesures sont réalisées grâce à un tensiomètre ITC de type SDT200.

10 **Tableau I : angles de contact sur un substrat aluminium traité par une solution de polymère PAm-P(AA-VPA) : 30K-10K**

	Angle (°)
Sans traitement	93
PAm-P(AA-VPA) : 30K-10K à pH = 2.5	51
PAm-P(AA-VPA) : 30K-10K à pH = 8.5	53

15 **Tableau II : angles de contact sur un substrat aluminium traité par une solution de polymère PAm-P(AA-VPA) : 30K-10K, puis lavé pendant 24h à l'eau épurée**

	Angle (°)
Sans traitement	93
PAm-P(AA-VPA) : 30K-10K à pH = 2.5	50
PAm-P(AA-VPA) : 30K-10K à pH = 8.5	59

Dans le cas de l'aluminium, relativement hydrophobe sans traitement préalable, il est possible d'hydrophiliser sa surface de façon significative (cf.
 20 tableau I) et durable (cf. tableau II). En effet, par un traitement par un polymère de PAm-b-P(AA-VPA), à pH acide ou basique, l'angle de contact diminue significativement de 90 à 50° environ.

La durabilité de ce traitement est mise en évidence par un lavage des échantillons dans l'eau épurée pendant 24h. En l'occurrence, les angles de
 25 contact après lavage sont sensiblement identiques à ceux mesurés directement après traitement (cf. tableau II).

Tableau III : essais sur un substrat acier traité à pH = 8,5

	Angle (°)
Sans traitement	62
PAm-P(AA-VPA) : 30K-10K	11
PABu-P(AA-VPA) : 3K-10K	64
PABu-P(AA-VPA) : 3K-3K	79

Sur un substrat acier, relativement hydrophile il est possible de moduler sa mouillabilité au moyen d'un polymère amphiphile. Ainsi, en fonction de la HLB
 5 du polymère utilisé, on peut soit hydrophiliser (avec le PAm-P(AA-VPA) : 30K-10K), soit hydrophober (avec le PABu-P(AA-VPA) : 3K-3K) la surface (cf. tableau III).

10 **Exemple 5 : Utilisation de copolymères diblocs poly(acrylate de butyle)-b-poly(acide acrylique-co-acide vinylphosphonique) et poly(acrylamide)-b-poly(acide acrylique-co-acide vinyl phosphonique) selon l'invention pour améliorer l'efficacité du dépôt d'un latex sur un support métallique**

15

Les copolymère diblocs PABu-b-P(AA-VPA), ainsi que PAm-b-P(AA-VPA) obtenus dans les exemples 1, 2 et 3 sont mis en œuvre pour réaliser le dépôt d'une couche primaire d'adhésion sur différents supports plans en acier et aluminium. Le traitement de surface est réalisé par trempage des surfaces à
 20 traiter dans des solutions aqueuses à 0,1% en masse de copolymère à blocs.

Un dépôt de latex est effectué ultérieurement sur les surfaces ainsi traitées afin d'évaluer les propriétés d'adhésion du film obtenu après séchage. A titre comparatif, un film de latex est réalisé sur une surface témoin non traitée.

25 Le latex utilisé dans le cadre des différents essais réalisés dans cet exemple est un latex acrylique industriel utilisé notamment en peinture décorative, commercialisé par Rhodia sous la référence DS 1003.

Il s'agit d'une dispersion aqueuse de particules de copolymères styrène/acrylate de butyle dont le diamètre moyen est de 0,15 microns et caractérisé par une teneur en polymères de 50% en masse.

Les surfaces métalliques utilisées pour ces essais sont des surfaces standards
5 fournies par Q PANEL soit l'acier type R46 et l'aluminium type A-36 utilisés sans préparation supplémentaire.

Les échantillons subissent un vieillissement de 7 jours avant les mesures de forces de pelage. Le stockage et les essais sont réalisés dans une pièce
10 conditionnée à 22°C (+/- 3°C) et dans des conditions d'humidité relative de 55% (+/- 5%).

A l'exception des surfaces témoins, les surfaces sont trempées dans des solutions aqueuses à 0,1% en masse de copolymère à blocs pendant une nuit dans deux conditions différentes de pH i.e. soit le pH naturel de la solution de
15 polymère après synthèse (pH ≈ 3) soit ajusté par de la soude jusqu'à obtention d'un pH de 8,5.

Après traitement, l'excès de solution est épongé et un film de latex est réalisé à l'aide d'un tire-film, de façon à réaliser un film de latex de 1mm d'épaisseur (avant séchage), que l'on recouvre immédiatement par un tissu de soie
20 permettant de réaliser un test de pelage à 90° du revêtement.

On place ensuite les échantillons pendant 7 jours, dans une pièce conditionnée à 22°C (+/- 3°C) et dans des conditions d'humidité relative de 55% (+/- 5%).

Un test de pelage à 90° du revêtement est ensuite réalisé. Il consiste à tirer
25 une bande de revêtement perpendiculairement à la surface du support jusqu'à désolidarisation du revêtement et de la surface.

La force moyenne nécessaire pour réaliser cette séparation est mesurée à l'aide d'un dynamomètre Adamel-Lhomagry de type DY-30 avec un capteur de 100 N maximum.

A l'issu de ce test, la force est rapportée à la largeur de la bande d'adhésif pelé pour finalement exprimer la force de pelage par unité de largeur (F_p) en N/mm.

- 5 Les résultats obtenus avec une vitesse de pelage de 20mm/mn sont regroupés dans les tableaux I à III ci-après.

Tableau I : essais de pelage sur un substrat aluminium à pH = 8,5

	F_p (N/mm)
témoin	1.5
PAm-P(AA-VPA) : 30K-10K	1.8
PABu-P(AA-VPA) : 3K-10K	1.2
PABu-P(AA-VPA) : 3K-3K	1.1

10 **Tableau II : essais de pelage sur un substrat aluminium à pH = 2,5**

	F_p (N/mm)
témoin	1.5
PAm-P(AA-VPA) : 30K-10K	2.7
PABu-P(AA-VPA) : 3K-10K	2.4
PABu-P(AA-VPA) : 3K-3K	2.3

Sur substrat aluminium, l'adhésion est améliorée, en particulier avec le PAm-P(AA-VPA) : 30K-10K à pH basique, et avec les trois polymères des exemples 1, 2 et 3 à pH acide (cf. tableaux I et II).

15

Tableau III : essais de pelage sur un substrat acier

	F_p (N/mm)
témoin	2.5
PAm-P(AA-VPA) : 30K-10K à pH = 8.5	2.5
PAm-P(AA-VPA) : 30K-10K à pH = 2.5	4.0

Sur substrat acier, l'adhésion est améliorée avec un traitement par le polymère PAm-P(AA-VPA) : 30K-10K en particulier à pH acide (cf. tableau III). A titre indicatif, sur l'acier traité par de l'acide phosphorique (fourni par Q panel sous la référence R46i), considéré comme un promoteur d'adhésion et un agent

5 anti-corrosion, la force de pelage dans les mêmes conditions est de 3.3 N/mm.

REVENDECATIONS

5

1. Utilisation d'un copolymère à blocs dont au moins un bloc comprend des fonctions phosphates et/ou phosphonates, ledit copolymère étant éventuellement mis en solution dans un solvant tel qu'un solvant organique, de l'eau ou un mélange eau-alcool, pour réaliser sur une surface métallique un
10 dépôt augmentant l'affinité de ladite surface vis à vis de l'eau.

2. Utilisation d'un copolymère à blocs dont au moins un bloc comprend des fonctions phosphates et/ou phosphonates, ledit copolymère étant éventuellement mis en solution dans un solvant tel qu'un solvant organique, de
15 l'eau ou un mélange eau-alcool, pour rendre compatible une surface à caractère hydrophobe avec son environnement à caractère hydrophile.

3. Utilisation selon la revendication 2, caractérisée en ce que la surface à caractère hydrophobe est une fibre.

20 4. Utilisation d'un copolymère à blocs dont au moins un bloc comprend des fonctions phosphates et/ou phosphonates, ledit copolymère étant éventuellement mis en solution dans un solvant tel qu'un solvant organique, de l'eau ou un mélange eau-alcool, pour réaliser, sur une surface métallique, un dépôt rendant efficace et durable une application ultérieure d'une composition
25 (F) sur ladite surface métallique.

5. Utilisation d'un copolymère à blocs dont au moins un bloc comprend des fonctions phosphates et/ou phosphonates, ledit copolymère étant éventuellement mis en solution dans un solvant tel qu'un solvant organique, de l'eau ou un mélange eau-alcool, pour réaliser, sur une surface métallique, un
30 dépôt protégeant ladite surface métallique contre la corrosion.

6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le dépôt à base dudit copolymère à bloc est réalisé en appliquant, sur ladite surface métallique, une solution comprenant ce
5 copolymère à blocs, ou en immergeant ladite surface métallique dans une solution à base du copolymère à blocs, puis en éliminant au moins partiellement le solvant initialement contenu dans cette solution.

7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes,
10 caractérisée en ce que la surface métallique est une surface à base d'un élément de la classification périodique des éléments choisis dans le groupe des alcalins ou alcalino-terreux, des métaux de transition, de l'Aluminium, du Gallium, de l'Indium, du Talium, du Silicium, du Germanium, de l'Etain, du Plomb, de l'Arsenic, de l'Antimoine, du Bismuth, du Tellure, du Polonium ou de
15 l'Astate, ainsi que leurs oxydes ou leurs alliages.

8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la surface métallique est une surface à base d'aluminium, de duralumin, de zinc, d'étain, de cuivre, des alliages du cuivre
20 tels que le bronze ou le laiton, de fer, d'acier éventuellement inoxydable ou galvanisé, d'argent, ou de vermeil.

9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le dépôt de copolymère à bloc est réalisé sous la forme
25 d'un film continu.

10. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le bloc comprenant des fonctions phosphates et/ou phosphonates est un homopolymère à base de monomère comprenant des
30 fonctions phosphates ou phosphonates.

11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que le bloc comprenant des fonctions phosphates et/ou phosphonates est un polymère statistique à base d'au moins un monomère comprenant comprenant l'une ou l'autre de ces fonctions phosphates ou phosphonates ou leurs mélanges dans une quantité desdits monomères comprise entre 0,1 et 100% en poids desdits monomères par rapport au poids total du bloc.
12. Utilisation selon la revendication 11, caractérisée en ce que la quantité desdits monomères est comprise entre 0,5% et 50% en poids desdits monomères par rapport au poids total du bloc.
13. Utilisation selon l'un quelconque des revendications 11 ou 12, caractérisée en ce que la quantité desdits monomères est comprise entre 2% et 20% en poids desdits monomères par rapport au poids total du bloc.
14. Utilisation selon l'un quelconque des revendications 10 à 13, caractérisée en ce que la proportion en masse du bloc d'ancrage par rapport au poids total du copolymère à bloc de la présente invention varie entre 90 :10 et 10 : 90.
15. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 10 à 14, caractérisée en ce que le monomère comprenant des fonctions phosphates ou phosphonates est choisi parmi :
- les dérivés N-methacrylamidomethylphosphonic acid esters, en particulier l'ester n-propylique (RN 31857-11-1), l'ester méthylique (RN 31857-12-2), l'ester éthylique (RN 31857-13-3), l'ester n-butylique (RN 31857-14-4), l'ester isopropylique (RN 51239-00-0), ainsi que leurs dérivés monoacide et diacide phosphonique, tel le N-methacrylamidomethylphosphonic diacid (RN 109421-20-7),
 - les dérivés N-methacrylamidoethylphosphonic acid esters, tel le N-methacrylamidoethyl phosphonic acid dimethyl ester (RN 266356-40-5), le N-methacrylamidoethyl phosphonic acid di(2-butyl-3,3-dimethyl) ester (RN 266356-45-0), ainsi que leurs dérivés monoacide et diacide phosphonique, tel le N-methacrylamidoethylphosphonic diacid (RN 80730-17-2),

- les dérivés N-acrylamidomethylphosphonic acid esters tels le N-acrylamidomethyl phosphonic acid dimethyl ester (RN 24610-95-5), le N-acrylamidomethyl phosphonic acid diethyl ester (RN 24610-96-6), le bis(2-chloropropyl) N-acrylamidomethyl phosphonate (RN 50283-36-8), ainsi que
5 leurs dérivés monoacide et diacide phosphonique tel le N-acrylamidomethyl phosphonic acid (RN 151752-38-4),
 - les dérivés vinylbenzylphosphonate dialkyl ester, en particulier les dérivés di(n-propyl) (RN 60181-26-2), di(isopropyl) (RN 159358-34-6), diethyl (RN 726-61-4), dimethyl (RN 266356-24-5), di(2-butyl-3,3-dimethyl) (RN
10 266356-29-0) et di (t-butyl) ester (RN 159358-33-5), ainsi que leurs variantes monoacide et diacide phosphonique, tel le vinylbenzylphosphonic diacid (RN 53459-43-1),
 - le diéthyl 2-(4-vinylphenyl)ethanephosphonate (RN 61737-88-0),
 - les dérivés dialkylphosphonoalkyl acrylates et méthacrylates, tel le 2-
15 (acryloyloxy)ethylphosphonic acid dimethyl ester (RN 54731-78-1) et le 2-(methacryloyloxy)ethylphosphonic acid dimethyl ester (RN 22432-83-3), le 2-(methacryloyloxy)methylphosphonic acid diethyl ester (RN 60161-88-8), le 2-(methacryloyloxy)methylphosphonic acid dimethyl ester (RN 63411-25-6), le 2-(methacryloyloxy)propylphosphonic acid dimethyl ester (RN
20 252210-28-9), le 2-(acryloyloxy)methylphosphonic acid diisopropyl ester (RN 51238-98-3), le 2-(acryloyloxy) ethylphosphonic acid diethyl ester (RN 20903-86-0), ainsi que leurs variantes monoacide et diacide phosphonique, tel le 2-(methacryloyloxy)ethylphosphonic acid (RN 80730-17-2), le 2-(methacryloyloxy)methylphosphonic acid (RN 87243-97-8), le 2-
25 (methacryloyloxy)propylphosphonic acid (RN 252210-30-3), le 2-(acryloyloxy)propylphosphonic acid (RN 254103-47-4) et le 2-(acryloyloxy)ethylphosphonic acid
 - le vinyl phosphonic acid, éventuellement substitué par des groupements cyano, phényle, ester ou acétate, le vinylidene phosphonic acid, sous
30 forme de sel de sodium ou son ester isopropylique, le vinylphosphonate de bis(2-chloroéthyle) ;
- ainsi que leurs analogues phosphates, et

- les acrylates ou méthacrylates de polyéthylène glycol omega-phosphatés, ou les acrylates ou méthacrylates de polypropylène glycol omega-phosphatés.

5 16. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce
que le copolymère à blocs mis en œuvre est obtenu à l'issu d'un procédé de
polymérisation radicalaire contrôlée, utilisant de préférence, à titre d'agent de
contrôle, un ou plusieurs composés choisis parmi les dithioesters, les thioethers-
thiones, les dithiocarbamates, et les xanthates, ladite polymérisation étant mise
10 en œuvre notamment en masse, en solvant, ou, en émulsion aqueuse, de façon
à obtenir directement le copolymère sous forme d'une solution dans un solvant
tel qu'un solvant organique, de l'eau ou un mélange eau-alcool.

15 17. Utilisation selon la revendication 16, caractérisée en ce que la solution de
copolymère à blocs a une teneur comprise entre 0,01 et 50 % en masse, cette
teneur étant exprimée par rapport à la masse totale de la solution.

20 18. Utilisation selon la revendication 17, caractérisée en ce que la solution de
copolymère à blocs à une teneur comprise entre 0,05 et 10 % en masse, cette
teneur étant exprimée par rapport à la masse totale de la solution.

19. Utilisation selon l'une des revendications 17 ou 18, caractérisée en ce que la
solution de copolymère à blocs à une teneur comprise entre 0,1 et 5 % en
masse, cette teneur étant exprimée par rapport à la masse totale de la solution.

25

20. Utilisation selon l'une quelconques des revendications 17 à 19, caractérisée
en ce que copolymère à blocs est déposé sous forme d'un film d'une épaisseur
comprise entre 10nm et 1µm.

21. Procédé d'application d'une composition filmogène (F) sur une surface métallique, comprenant les étapes suivantes :

5 (A) on applique sur ladite surface une formulation comprenant éventuellement un solvant tel qu'un solvant organique, de l'eau ou un mélange eau-alcool contenant un copolymère à blocs dont au moins un bloc comprend des fonctions phosphates et/ou phosphonates, de façon à former sur ladite surface un dépôt sous la forme d'une couche continue; et

(D) on élimine au moins partiellement le solvant du dépôt obtenu à l'étape (A) ;et

10 (E) on applique sur la surface ainsi modifiée obtenue à l'étape(B) ladite composition filmogène (F).

22. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la surface métallique est une surface à base d'un
15 élément choisi dans le groupe des alcalins ou alcalino-terreux, des métaux de transition, de l'Aluminium, du Gallium, de l'Indium, du Talium, du Silicium, du Germanium, de l'Etain, du Plomb, de l'Arsenic, de l'Antimoine, du Bismuth, du Tellure, du Polonium ou de l'Astate, ainsi que leurs oxydes ou leurs alliages.

20 23. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la surface métallique est une surface à base d'aluminium, de duralumin, de zinc, d'étain, de cuivre, des alliages du cuivre tels que le bronze ou le laiton, de fer, d'acier éventuellement inoxydable ou galvanisé, d'argent, ou de vermeil ou de leurs mélanges.

25

24. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le dépôt à base dudit copolymère à bloc est réalisé en appliquant, sur ladite surface métallique, une solution comprenant ce copolymère à blocs, ou en immergeant ladite surface métallique dans une
30 solution à base du copolymère à blocs, puis en éliminant au moins partiellement le solvant initialement contenu dans cette solution.

25. Procédé selon l'une des revendications 21 à 24, caractérisé en ce que la formulation appliquée sur la surface lors de l'étape (A) contient ledit copolymère à blocs en une teneur comprise entre 0,01 et 50 % en masse, cette teneur étant exprimée par rapport à la masse totale de la formulation.

26. Procédé selon la revendication 25, caractérisé en ce que la formulation appliquée sur la surface lors de l'étape (A) contient ledit copolymère à blocs en une teneur comprise entre 0,05 et 10% en masse, cette teneur étant exprimée par rapport à la masse totale de la formulation.

27. Procédé selon la revendication 25 ou 26, caractérisé en ce que la formulation appliquée sur la surface lors de l'étape (A) contient ledit copolymère à blocs en une teneur comprise entre 0,1 et 5% en masse, cette teneur étant exprimée par rapport à la masse totale de la formulation.

28. Procédé selon l'une quelconques des revendications 21 à 27, caractérisée en ce que le dépôt de copolymère à blocs sous la forme d'une couche continue obtenue à l'étape B a une épaisseur comprise entre 10nm et 1µm.

29. Procédé selon la revendication 28, caractérisée en ce que le dépôt de copolymère à blocs sous la forme d'une couche continue obtenue à l'étape B a une épaisseur comprise entre 40nm et 600nm.

30. Procédé la revendication 28 ou 29, caractérisée en ce que le dépôt de copolymère à blocs sous la forme d'une couche continue obtenue à l'étape B a une épaisseur comprise entre 50nm et 500nm.

31. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le copolymère à bloc mis en œuvre est tel que défini dans l'une des revendications 10 à 16.

5

32. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le copolymère à blocs mis en œuvre est obtenu à l'issue d'un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée, utilisant de préférence, à titre d'agent de contrôle, un ou plusieurs composés choisis parmi les dithioesters, les thioethers-thiones, les dithiocarbamates, et les xanthates, ladite polymérisation étant mise en œuvre en émulsion aqueuse, de façon à obtenir directement le copolymère sous forme d'une solution aqueuse ou hydro-alcoolique.

33. Procédé selon l'une des revendications 21 à 32, caractérisé en ce que la composition (F) est une dispersion aqueuse d'au moins un polymère.

34. Procédé selon l'une des revendications 21 à 33, caractérisé en ce que la composition (F) est une solution organique d'au moins un polymère.

35. Procédé selon l'une des revendications 21 à 34, caractérisé en ce que la composition (F) est à base de polyuréthane ou de mastic anhydre d'au moins un polymère.

36. Procédé selon la revendication 35, caractérisé en ce que, dans l'étape (B), la composition aqueuse (F) est appliquée sous la forme d'un film continu sur le dépôt à base du copolymère à blocs.

37. Procédé selon l'une des revendications 21 à 36 caractérisé en ce que, suite à l'application de ladite composition (F) de l'étape (C), la surface recouverte par ladite composition (F) est soumise à une étape (D) d'élimination de la phase solvant présente au sein de la composition appliquée.

5

38. Procédé selon l'une des revendications 21 à 37, caractérisé en ce que la composition (F) est une composition d'adhésif, une composition de peinture, ou une composition de mastic siliconé ou non.

10 39. Matériau comprenant une surface métallique susceptible d'être obtenu selon le procédé de l'une quelconque des revendications 21 à 38.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat Application No
PCT/FR 03/00788

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09D5/00 C09D7/12 C09J153/00 C09D153/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09D C09J C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 174 953 B1 (HUYBRECHTS JOSEF) 16 January 2001 (2001-01-16) column 1, line 66 -column 2, line 3 column 2, line 39-45 column 5, line 30-35	1,7,14
A	EP 1 156 089 A (DU PONT) 21 November 2001 (2001-11-21) claims 1-21	1
A	DE 100 29 694 A (BASF AG) 20 December 2001 (2001-12-20)	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 July 2003

Date of mailing of the international search report

30/07/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Miller, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat | Application No

PCT/FR 03/00788

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6174953	B1	16-01-2001	US 6157864 A	05-12-2000
			AU 2682699 A	06-09-1999
			BR 9908134 A	05-12-2000
			EP 1054915 A1	29-11-2000
			WO 9942505 A1	26-08-1999
EP 1156089	A	21-11-2001	AU 2797701 A	22-11-2001
			BR 0102629 A	02-01-2002
			CA 2339074 A1	18-11-2001
			CN 1324900 A	05-12-2001
			EP 1156089 A1	21-11-2001
			JP 2002020681 A	23-01-2002
DE 10029694	A	20-12-2001	DE 10029694 A1	20-12-2001
			AU 7247001 A	24-12-2001
			WO 0196408 A2	20-12-2001
			EP 1294786 A2	26-03-2003

RAPPORT RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/TR 03/00788

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 C09D5/00 C09D7/12 C09J153/00 C09D153/00		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 C09D C09J C08F		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 6 174 953 B1 (HUYBRECHTS JOSEF) 16 janvier 2001 (2001-01-16) colonne 1, ligne 66 -colonne 2, ligne 3 colonne 2, ligne 39-45 colonne 5, ligne 30-35 ----	1,7,14
A	EP 1 156 089 A (DU PONT) 21 novembre 2001 (2001-11-21) revendications 1-21 ----	1
A	DE 100 29 694 A (BASF AG) 20 décembre 2001 (2001-12-20) -----	
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </div> </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Catégories spéciales de documents cités:</p> <p>*A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>*E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>*L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>*O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>*P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>*T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>*X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>*Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>*Z* document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <div style="text-align: center; font-weight: bold;">23 juillet 2003</div>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <div style="text-align: center; font-weight: bold;">30/07/2003</div>
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Miller, A</div>

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Deman ternationale No
PCT/FR 03/00788

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 6174953	B1	16-01-2001	US 6157864 A	05-12-2000
			AU 2682699 A	06-09-1999
			BR 9908134 A	05-12-2000
			EP 1054915 A1	29-11-2000
			WO 9942505 A1	26-08-1999
EP 1156089	A	21-11-2001	AU 2797701 A	22-11-2001
			BR 0102629 A	02-01-2002
			CA 2339074 A1	18-11-2001
			CN 1324900 A	05-12-2001
			EP 1156089 A1	21-11-2001
			JP 2002020681 A	23-01-2002
DE 10029694	A	20-12-2001	DE 10029694 A1	20-12-2001
			AU 7247001 A	24-12-2001
			WO 0196408 A2	20-12-2001
			EP 1294786 A2	26-03-2003